

Über Flotationsversuche mit Metallpulvern

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

MAX SCHOENBERG
aus Rossa (Graubünden)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1950

Über Flotationsversuche mit Metallpulvern

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

MAX SCHOENBERG

aus Rossa (Graubünden)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1951

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 24. Juni 1947.

Prof. Dr. *L. Vonderschmitt*

Dekan.

Herrn *Max Schoenberg* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 24. Juni 1947 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 24. Juni 1947 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

« *Über Flotationsversuche mit Metallpulvern* »

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über Flotationsversuche mit Metallpulvern

Einleitung und Problemstellung

Bei der als Trennungsoperation entwickelten Flotation wird die verschiedene Benetzbarkeit der Oberfläche von zwei Stoffen, z. B. Mineralien oder anderen Körpern ausgenützt¹⁾.

Mit dieser Methode lassen sich Mineralien von der Gangart oder andersartigen Mineralien trennen und so kostbare Erze, welche mit nutzlosem Gestein verwachsen sind, isolieren. Zum Unterschied von hüttenmännischen und chemischen Verfahren bleibt bei der Flotation der chemische Aufbau der Mineralien erhalten. Überdies hat die Flotation den anderen Verfahren gegenüber den Vorteil, weniger kostspielig zu sein, vor allem da, wo durch die diffuse Verteilung des Minerals nur eine chemische Aufarbeitung in Frage kommt.

Es werden heute nicht nur Mineralien geschwommen, sondern die Flotation wird auf alle Gebiete der Reinigung von Rohstoffen, Chemikalien²⁾, vor allem Farbstoffen³⁾ usw., angewandt.

Neben dieser technischen Anwendung dient die Flotation als wertvolles Hilfsmittel im Laboratorium zur Aufklärung mannigfaltiger chemischer wie physikalisch-chemischer Probleme.

Es war nun von grossem Interesse, zu erfahren, wie sich Metallgrenzflächen gegenüber organischen Verbindungen verhalten. Dieses Problem besitzt neben dem theoretischen Interesse noch eine gewisse praktische Bedeutung, da die Herstellung von Metallverbindungen, d. h. das Leimen von Metallen mit organischen Stoffen eine solche Grenzflächenreaktion zur Voraussetzung hat.

Des weiteren war bei solchen Versuchen zu erwarten, dass die Bildung von Oxydfilmen an Metallgrenzflächen durch das Verhalten bei Flotationsversuchen zur Beobachtung gebracht werden kann.

Besonders wichtig war sodann die Frage, ob durch Flotationsversuche Korrosionsphänomene an Metallgrenzflächen schnell experimentell ermittelt werden können.

¹⁾ Eine umfassende Darstellung der Flotation findet sich bei *W. Petersen*, „Schwimm-aufbereitung“, Steinkopf (1936).

²⁾ *W. Petersen*, loc. cit.

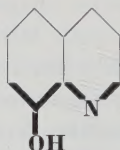
³⁾ Mitteilung der Firma: Färberei- und Appreturgesellschaft, vormals A. Clavel & F. Lindenmeyer, Basel.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun erstmalig versucht, das Verhalten von Metallen bei Flotationsversuchen zu benützen, um auf diesem Wege Kenntnisse über Metallgrenzflächen und ihre Reaktionen zu gewinnen.

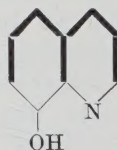
Versuche mit Eisen.

Als Flotationsgut wurden Eisenspäne, die durch Feilen von Hand gewonnen und die ein Sieb von der Maschenweite 0,075 mm passiert hatten, verwendet. Da der Verbindung 8-Oxychinolin (Oxin), wie aus Untersuchungen an oxydischen Mineralien von *H. Kam*¹⁾ hervorgeht, sehr gute Sammlereigenschaften zukommen, wurde vornehmlich diese als Sammler gebraucht.

8-Oxychinolin besitzt sowohl ein hydrophiles,



wie ein hydrophobes Profil



In Vorversuchen war festgestellt worden, dass bei einer Aufgabe von 0,5 g und Verwendung von 5 mg Oxin als Sammler ein Ausbringen von ca. 10% des Aufgabegutes resultierte. Dies ist insofern günstig, als Werte unter 10% Ausbringen eine wesentlich grössere Streuung bei unter sich gleichen Bedingungen aufweisen.

Es wurde vorerst ermittelt, ob Eisensorten unter sich wesentlich verschiedene Resultate zeigen. Untersucht wurde Flacheisen und gezogenes Eisen von handelsüblicher Qualität. Alle Versuche wurden, wie im experimentellen Teil weiter ausgeführt wird, mit Aufgaben von ca. 0,5 g vorgenommen. Als Sammler wurden 5 mg einer 1-proz. alkoholischen Lösung von 8-Oxychinolin und als Zusatz 5 cm³ dest. Wasser verwendet. Soweit irgendwelche Abänderungen vorgenommen wurden, werden diese jeweils besonders angeführt.

Das Ausbringen von frisch gefeilttem Eisen betrug, wie dies in zahlreichen Versuchen ermittelt wurde, sowohl für Flach- wie für gezogenes Eisen ca. 12%.

Flacheisen frisch gefeilt
Ausbringen 12,0%

Gezogenes Eisen frisch gefeilt
Ausbringen 12,3%

¹⁾ *H. Kam*, Dissertation, Basel 1943 (ungekürzte Fassung).

Da die Ausbeuten der Flotation der beiden Eisensorten sich somit gleich verhielten, wurden im weiteren die Untersuchungen mit gefeiltem Flacheisen vorgenommen.

Sechs Wochen nach Herstellung der Eisenfeilspäne zeigte es sich, dass das Schwimmvermögen des in verschlossener Flasche aufbewahrten Eisenpulvers um weitere 12,5% angestiegen war, d. h. das Ausbringen betrug 24,5%.

Dies Ergebnis lässt sich durch die Annahme deuten, dass sich an der Luft Filme von Oxyd bzw. Oxydhydraten gebildet hatten. Äusserlich war kein Unterschied zwischen den frisch gefeilten und gealterten Eisenspänen wahrzunehmen.

Da nun die Vermutung nahe lag, dass gleich bei der Entstehung eines Eisenfeilspanes durch die beim Feilen entstehende Reibungswärme sich eine Oxydhaut bildet, die im Anfangsstadium vielleicht nur monomolekular ist und die im Laufe der Zeit an der Luft zu mehreren Schichten anwächst, wurden Versuche unternommen, durch Einwirkung von Säure eine von Oxydhaut befreite Oberfläche zu erhalten, um das Schwimmvermögen der mit Säure behandelten Teilchen zu untersuchen.

Das gealterte Eisenpulver (24,5% Ausbringen) wurde mit verdünnten Säuren behandelt, die Säuren herausgewaschen und der ganze Arbeitsvorgang so gehandhabt, dass keine Berührung mit der Luft eintreten konnte. Die näheren Einzelheiten sind aus dem experimentellen Teil zu ersehen.

Es ergaben sich in der Flotation nunmehr für Eisenfeilspäne, die mit 2-n. Säure behandelt worden waren, folgende Werte:

Mit 2-n. HCl behandelt
Ausbringen 2,9%

Mit 2-n. H_2SO_4 behandelt
Ausbringen 4,1%

Der Abfall um ca. 20% zeigt deutlich, dass unter Einwirkung der Säure eine Oberfläche mit anderen Eigenschaften entstanden ist, was aus der Entfernung der Oxydschicht zu deuten wäre.

Eine oxydierende Säure, wie konz. HNO_3 , die bekanntlich auf Eisen passivierend wirkt, sollte, wenn diese Erklärung richtig ist, nicht denselben Effekt zeigen. Darauf hinzielende Flotationsversuche bestätigten dies, indem das Ausbringen von Eisenspänen nach vorheriger Behandlung mit konz. HNO_3 18,7% betrug; ein deutlicher Unterschied gegenüber den Werten von ca. 3%, die mit HCl oder H_2SO_4 -Behandlung erhalten wurden.

Um die Abhängigkeit der Flotation der gealterten Eisenfeilspäne von der zugesetzten Sammlermenge zu ermitteln, wurde mit verschiedenen Oxinmengen flотиert. Die erzielten Ergebnisse sind:

mg Oxin	5	15
	24,5%	38,6%

Ausbringen in Prozent des Aufgabegutes.

Von Interesse war das Verhalten einer Metalloberfläche gegenüber Ammoniak. Die folgenden Angaben orientieren über den Einfluss von Ammoniak auf das Flotationsvermögen von Eisenfeilspänen. Bei Zusatz von NH_3 steigt das Ausbringen bei Flotation von gealterten Eisenspänen enorm.

Das Ausbringen betrug — immer bei Verwendung von 5 mg Oxin als Sammler — 98% des Aufgabegutes.

Das Verhalten von „frischen“ Metalloberflächen im Vergleich zu „gealterten“ Oberflächen gegenüber Ammoniak geht aus folgenden Versuchen hervor:

Zu den vorerst mit Säure behandelten Eisenfeilspänen, d. h. nach Erzeugung einer frischen Oberfläche, wurde Ammoniak als regelndes Schwimmmittel zugesetzt.

Sammlermenge 5 mg Oxin.

	Ausbringen	Zusatz	Ausbringen
Aufgabegut ohne Säurebehandlung . .	24,5%	NH_3	98%
Aufgabegut nach Säurebehandlung . .	2,9%	NH_3	96%

Die belebende Wirkung des Ammoniaks ist somit auch bei der frischen Metalloberfläche vorhanden.

Man könnte zur Deutung dieses Befundes daran denken, dass in ammoniakalischer Lösung Eisen sehr viel rascher durch Spuren von Sauerstoff oxydiert und somit die Oxydschicht durch den Ammoniakzusatz bedingt wird. Dass diese Annahme nicht zutrifft, geht aus der Beobachtung hervor, dass sich dieser belebende Effekt durch Auswaschen mit Wasser eliminieren lässt.

Bei diesen Versuchen wurde zuerst die Oxydhaut mittels Säure entfernt, die Säure durch Wasser ausgewaschen, Ammoniak zugegeben und dieses vor der Flotation wiederum mit Wasser gewegewaschen. Das Ausbringen betrug 7,2%.

Will man diese eigenartige Wirkung des Ammoniaks in einen grösseren Zusammenhang stellen, so wäre an die Reaktion der Alkali- und Erdalkali-Metalle mit flüssigem Ammoniak zu denken. Bekanntlich lösen sich diese Metalle in Ammoniak auf, und es lässt sich z. B. aus einer solchen Calciumlösung nach dem Verjagen des Ammoniaks eine merkwürdige Verbindung von der Formel $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ gewinnen.

Unter Anwendung der von *Lewis* entwickelten neueren Säure-Basentheorie kann diese Verbindung aufgefasst werden als entstanden aus der Säure „Calcium“ durch Neutralisation mit der Base „ NH_3 “. Auch die bei Herstellung der Lösung anzunehmende Reaktion, die die für die Überwindung der Metallgitterkräfte notwendige Energie liefert, kann als Säurebasenreaktion zwischen den Metallatomen und NH_3 formuliert werden.

Übertragen auf die angeführten Flotationsversuche würde dies bedeuten, dass eine Eisenoberfläche einen sauren Charakter besitzt (nach *Lewis*) und NH_3 zu binden vermag.

Im Anschluss an die vorher erwähnten Versuche, bei welchen die Oxydhaut durch Säure entfernt worden war, wurde nachgeprüft, ob eine von Oxydschicht befreite Oberfläche bei weiterem Liegenlassen an der Luft sich flotativ wiederum im Sinne einer Zunahme des Ausbringens verändern würde. Lässt man mit HCl behandelte Eisenfeilspäne an der Luft liegen, so zeigt sich nach 2 Wochen eine Zunahme von 4%. Das Ausbringen betrug 7,2%. Nach 34 Wochen ist der ursprüngliche Wert des gealterten Präparates 24,8% wieder erreicht.

Erzwingt man eine vermehrte Oberflächenoxydation durch Erhitzen der Eisenfeilspäne an der Luft, so zeigt sich, dass die sich bildenden Oxydschichten nicht den gleichen Charakter besitzen, wie solche, die durch Liegenlassen an der Luft bei Zimmertemperatur entstehen, wie dies aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Die direkte Behandlung der Eisenfeilspäne mit Sauerstoff bei höherer Temperatur ergab nach 3stündigem Erhitzen im Sauerstoffstrom auf 90°C ein Ausbringen von 20%. Äusserlich war keine Veränderung des Eisens festzustellen. Bei stärkerem 3stündigem Erhitzen auf 170°C im Sauerstoffstrom färbte sich das Eisenpulver etwas dunkler; die Farbe ging gegen grauschwarz. Die Flotation ergab 9,2%. 24stündiges Erhitzen an der Luft im elektrischen Ofen auf 240°C ergab ein Eisenpulver mit bläulicher Anlauffarbe. Dieses schwamm zu 9,6% über.

Es steht zu vermuten, dass Unterschiede in der Struktur der bei verschiedenen Temperaturen sich bildenden Schichten die Ursache für das verschiedenartige Verhalten sind.

Erwähnt seien noch Versuche mit Röchlingstahl von der Korngrösse 0,075 mm, der frisch gefeilt zu 23% überging. In zwei weiteren Versuchsreihen wurde dieser Stahl während verschieden langer Zeit einmal unter Wasser, so dass er eben noch vom Wasser bedeckt war, das andere Mal nur an der Luft liegengelassen.

Die Ergebnisse der Unterwasseroxydation waren folgende:

Tabelle.

Stahl unter Wasser oxydiert:		
frisch gefeilt	23%	Ausbringen
nach 1 Tag	16%	Ausbringen
nach 6 Tagen	21,1%	Ausbringen
nach 15 Tagen	22,8%	Ausbringen
nach 40 Tagen	38,6%	Ausbringen
nach 80 Tagen	61,6%	Ausbringen

Bei Stahl, welcher der Oxydation an der Luft ausgesetzt wurde, konnte innert 315 Tagen ein Anstieg des Ausbringens von 23 auf 57,5% beobachtet werden.

Tabelle.

Stahl durch Liegenlassen an der Luft oxydiert:		
frisch gefeilt	23%	Ausbringen
nach 42 Tagen	32%	Ausbringen
nach 70 Tagen	33,5%	Ausbringen
nach 154 Tagen	41,4%	Ausbringen
nach 315 Tagen	57,5%	Ausbringen

Die beiden Versuchsreihen zeigen eine lineare Zunahme des Ausbringens. Die für die Korrosion als charakteristisch anzunehmenden Oxydschichten lassen jedoch erst nach 40 Tagen einen realen Anstieg in der Höhe des Ausbringens erkennen.

Versuche mit Kupferfeilspänen.

Es wurden Kupferfeilspäne als Flotationsgut verwendet, die durch Feilen erhalten worden waren und ein Sieb von der Maschenweite von 0,075 mm passiert hatten. Derartige Kupferspäne, direkt nach dem Feilen flotiert, gingen ohne Sammler zu 97,3% über; 24 Stunden nach Herstellung ohne Sammler flotierte Feilspäne ergaben immer noch ein Ausbringen von 97%. Es ist demnach in dieser Zeit keine Veränderung der Oberfläche eingetreten.

Da das Ausbringen ohne Sammler ohnehin schon nahezu 100% beträgt, wurde durch die Flotation mit 5 mg Oxychinolin bzw. Oxybenzthiazol keine wesentliche Steigerung des Ausbringens erreicht. Mit Oxin wurden 98,7%, mit dem isosteren Oxybenzthiazol 98,3% erhalten.

Bei einer ersten Versuchsreihe wurde erneut die Wirkung von Säuren auf das Ausbringen von Kupfer geprüft.

Sowohl durch die Behandlung mit Schwefelsäure als auch mit Salzsäure, wurde das Ausbringen des Kupfers nicht geändert. Es ist daher zu vermuten, dass frisch gefeilte Kupferspäne keine Oxydschichten aufweisen.

Eine Oxydschicht lässt sich nun durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf frisch gefeilten Kupferspänen erzeugen. Durch eine 3-proz. H_2O_2 -Lösung wird nach 24 Stunden eine kaum merkliche Änderung der Kupferfarbe erzielt. Flotationsversuche mit einem solchen Material ergaben ein Ausbringen von 0%, d. h. bedeuten den vollständigen Verlust des Schwimmvermögens. Fügt man nun Oxin hinzu, so wird ein Ausbringen von 84% erreicht, d. h. eine Sammlerwirkung, die vermutlich an einer von H_2O_2 erzeugten Oxydschicht

angreift. Durch Behandeln mit Säuren und durch anschliessendes Auswaschen derselben erhält das Präparat wieder die gleichen Eigenschaften, die ein frisch gefeilt Material aufweist, d. h. es schwimmt ohne Oxin zu 98,6% über.

Der Gewichtsverlust, den das Präparat durch Weglösen der Oxydschicht erleidet, beträgt 6,2%. Durch die Säuren wird, nach diesen Versuchen zu urteilen, die durch H_2O_2 erzeugte Oxydschicht wieder entfernt.

Interessant ist, dass auch beim längeren Stehenlassen an der Luft ein Kupferpräparat eine Veränderung erfährt, indem nach sieben Monaten das ursprüngliche Ausbringen von 97% auf 3% sinkt. Auch ein solches Präparat wird nach Behandlung mit Salzsäure wieder zu 97% flotierbar.

Ähnliches Verhalten zeigt auch ein durch Erwärmen an Luft erzeugtes Präparat.

Auffallend ist nun wiederum das Verhalten von frisch hergestellten Kupferspänen gegenüber Ammoniak. Auf Zusatz von $0,5 \text{ cm}^3$ 2-n. NH_3 sinkt das Ausbringen auf 18,3%. Auch in diesem Falle lässt sich die Wirkung des Ammoniaks durch Waschen mit Wasser wieder aufheben.

Man kann diesen Befund so verstehen, dass frisch hergestellte Kupferspäne zu wenig „sauer“ sind, um mit der schwachen „Base“ Wasser eine hydratisierte Oberfläche zu geben.

Auf Zusatz der stärkeren „Base“ NH_3 würde nun auch beim Kupfer eine, in diesem Falle hydrophile NH_3 -Schicht erzeugt werden, wodurch bei Versuchen ohne Sammler das Ausbringen von 97 auf 18% herabgesetzt wird.

In diesem Zusammenhang sind noch folgende Versuche bemerkenswert:

Frisch gefeilt Kupfer, welches annähernd 24 Stunden neben Eisessig im Exsikkator aufbewahrt worden war, weist gleichfalls eine veränderte Oberfläche auf, die auf das Flotationsergebnis von Einfluss ist. Das Kupfer überzieht sich hierbei mit einer Salzkruste, die sich bei Zugabe von Wasser sofort wieder löst. Auf diese Weise behandelte Kupferfeilspäne, die sich von blossen Auge von frischen Spänen nicht unterscheiden lassen, schwimmen nur noch zu 1,7% über. Durch verstärktes Waschen mit Wasser entsteht ein Präparat, das zu 13,2% übergeht. Es ist ersichtlich, dass der drückende Effekt der Eisessigbehandlung stark haftet.

Ähnlich verhält sich auch Tannin. Wir konnten feststellen, dass schon sehr geringe Mengen von Tannin von entscheidendem Einfluss auf das Ausbringen von frisch gefeilt Kupferspänen waren. 5 mg Tannin als Zusatz zu 1 g frisch gefeilter Kupferspäne als Aufgabe drücken das Ausbringen von 97,6% auf 0,2%. 1 mg Tannin drückt

auf 38,2 %, während bei 0,5 mg Tannin 51,2 % des Aufgabegutes übergehen.

Aufgabegut	Zusatz	Ausbringen
Kupfer frisch gefeilt, < 0,075 mm	20 mg Tannin	0,2%
	5 mg Tannin	0,2%
	1 mg Tannin	38,2%
	0,5 mg Tannin	51,2%

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Oberfläche ist durch eine Behandlung mit H_2S -Gas gegeben. So zeigte sich, dass Kupferfeilspäne, die mit einer Oxydhaut behaftet waren, durch Schütteln während 4 Minuten im Schwefelwasserstoffstrom eine Sulfidierung der Oberfläche erfahren. Äusserlich lässt sich dies durch eine Farbvertiefung erkennen, indem die bronzene Kupferfarbe in ein Purpurrot übergeht. Hierbei ändert sich nach der H_2S -Behandlung die Schwimmfähigkeit von 0 % auf fast 100 % Ausbringen.

Eine Oxydschicht unterscheidet sich demnach sehr stark von einer Sulfidschicht, was durch das Fehlen der beim O^{-2} vorhandenen $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ -Brücken beim S^{-2} verständlich ist.

Sulfidierte Kupferspäne lassen sich durch Zugabe von Tannin wieder drücken. Mit 2 mg Tannin resultiert ein Ausbringen von 40,7 %.

Experimenteller Teil.

Feilen des Eisens.

Von einem Stück handelsüblichen Flacheisen 75/7 (Lieferfirma Küderli, Basel) wurden von Hand mit einer feinen Feile Feilspäne gewonnen und in einem um den Schraubstock gespannten Papier aufgefangen. Das gefeilte Eisen wurde auf der Schüttelmaschine mittels eines Siebes von 0,075 mm Maschenweite gesiebt. Nur ein Drittel der gesamten Feilspäne passierten das Sieb und waren somit für die Flotation brauchbar.

In Vorversuchen mit Eisenfeilspänen war festgestellt worden, dass durch Sieben in der Korngrösse nach oben und unten abgegrenzte Eisenspäne sich annähernd gleich verhielten wie solche, deren Korngrösse nur nach oben abgegrenzt waren, so dass diese mithin alle Feinheitgrade nach unten aufwiesen. Es hatte sich gezeigt, dass mit der Korngrösse $< 0,075$ mm eine Reproduzierbarkeit von 5% erzielt wurde.

Feilen des Stahls.

Ein Stück Röhlingstahl RM4, Din St. C. 4561, von dem die Lieferfirma folgende Zusammensetzung angab:

C:	0,4—0,5%
Mn:	0,45—0,7%
Si:	0,2—0,3%
P:	0,035% maximal
S:	0,035% maximal

wurde von der Firma Meidinger & Co., Basel, auf der elektrischen Feilmaschine angefeilt und die Feilspäne gesammelt. Gesiebt wurde genau gleich wie beim Eisen, so dass wiederum Stahlspäne von der Korngrösse $< 0,075$ mm erhalten wurden.

Konditionieren und Flotation.

Die Konditionierung wurde im Wäggläschen vorgenommen, indem zuerst zum abgewogenen Aufgabegut 5 cm³ Wasser — im Falle von Sammlerzusatz meist 0,5 cm³ einer 1-proz. Lösung von Oxin in Äthylalkohol, welches 5 mg Oxin entspricht — zugegeben wurde. Von diesem Augenblick an wurde die ganze weitere Operation unter sich gleichbleibenden Zeitbedingungen durchgeführt. Das Wäggläschen wurde ca. 50mal geschüttelt, 3 Minuten sich selbst überlassen, wiederum ca. 50mal gut durchgeschüttelt und nun die am Deckel des Wäggläschens haftenden Partikel in die Flotationszelle¹⁾ gespült, 1 Tropfen Amylalkohol als Schäumer zugegeben und der Rest des Wäggläschens quantitativ in die Zelle gebracht. Daraufhin wurde die

¹⁾ Eine Beschreibung der Flotationszelle befindet sich bei J. v. Steiger, Dissertation, Basel 1942 (ungekürzte Fassung).

Zelle mit Wasser bis zu einer eingeritzten Marke ca. 50 cm³ aufgefüllt. Die Zeit des Überspülens und Installierens des Rührers betrug jeweils 2 Minuten. Nach Ingangsetzen des Rührwerkes wurde langsam Stickstoff eingeblasen, bis die Schaumsäule nach einer Minute Vorscheumperiode über den oberen Rand der Zelle in die Auffangschale überlief, wobei der N₂-Druck 10—11 cm Quecksilbersäule betrug. Die eigentliche Flotation dauerte 4 Minuten, während welcher Zeit 20 cm³ Spumat übergingen.

Bestimmung des flotierten Teils.

Das Spumat wurde in einem Glasfiliertiegel G 3 (Schott-Jena) abfiltriert und das Ausbringen (Menge des übergegangenen Anteils in Gramm) bei 80—100° C im Heizkästchen (bei den Untersuchungen an Zink-Kupfer-Systemen im Exsikkator) getrocknet und gewogen. Die ganze Apparatur wurde zur Verhütung von Verlusten durch Kleben von Partikeln an den Glasteilen fettfrei gehalten.

Arbeitsweise bei Vorbehandlung mit Säuren.

Das abgewogene Aufgabegut wurde in die Flotationszelle gebracht, 10 cm³ 2-n. HCl (H₂SO₄) aus einer Pipette zugegeben und während 2 Minuten der Einwirkung überlassen. Bei Einwirkung auf Eisenfeilspäne entstand hierbei eine rege H₂-Entwicklung. Nach 2 Minuten wurde mit dest. Wasser verdünnt und unter starkem Rühren abgesaugt, jedoch darauf geachtet, dass das Eisen stets von Flüssigkeit bedeckt war und nicht mit der Luft in Berührung kam. Es wurde daraufhin wieder mit Wasser aufgefüllt und abgesaugt, bis im Filtrat mit Silbernitrat keine Chlorionen mehr nachzuweisen waren. Soweit Zusätze erfolgten, geschah dies jetzt, andernfalls wurde der Sammler zugegeben, gut durchgeschüttelt und nach 3 Minuten Konditionierzeit ein Tropfen des Schäumers zugesetzt, auf 50 cm³ aufgefüllt und flotiert. Zum Unterschied von den übrigen Flotationen wurde bei Vorbehandlung des Aufgabegutes mit Säure die Konditionierung nicht im Wäggläschen, sondern direkt in der Flotationszelle vorgenommen.

Der Flotationsrückstand, die Berge, wurden gleichfalls in einen Glasfiliertiegel gebracht, abfiltriert, getrocknet und gewogen. Der Verlust durch die Behandlung mit Säure betrug bei Eisen jeweils ca. 50 mg bei einer Aufgabe von ca. 0,5 g. Bei Zugabe von konz. Salpetersäure hingegen trat eine momentan sehr starke Reaktion ein, unter Entwicklung nitroser Gase, wodurch ein Gewichtsverlust des Aufgabegutes von 0,36 g entstand.

An der Luft aufbewahrte Präparate.

Die nach der Säurebehandlung an der Luft aufbewahrten Präparate wurden nach Auswaschen der Säure im Vakuumexsikkator ge-

trocknet, auf ein Uhrglas gebracht, mit Filtrierpapier zugedeckt und sich selbst überlassen.

Oxydation von Stahl unter Wasser.

In der Versuchsreihe der Oxydation des Stahls unter Wasser wurden die Stahlfeilspäne auf ein Uhrglas gebracht und so viel Wasser zugegeben, dass sie eben noch mit Wasser bedeckt waren.

Vor dem Flotieren wurden sodann die oxydierten Metallspäne vom Wasser abfiltriert, im Exsikkator getrocknet, eingewogen und flotiert.

Oxydation mit Sauerstoff.

Die Oxydation der Eisenfeilspäne mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur wurde so vorgenommen, dass die frisch gefeilten Eisen-späne in einem schwer schmelzbaren Glasrohr im Sauerstoffstrom während 3 Stunden auf 90°C bzw. 170°C erhitzt wurden.

Feilen des Kupfers.

Ein Stück Kupfer von handelsüblicher Qualität wurde mittels Feile auf die gleiche Art behandelt, wie dies beim Feilen des Eisens beschrieben worden ist.

Oxydieren der Kupferfeilspäne.

a) Eine Oxydschicht wurde auf den Kupferspänen dadurch erzeugt, dass die Kupferspäne auf einem Uhrglas mit 3-proz. H_2O_2 bedeckt und während 24 Stunden sich selbst überlassen wurden. Daraufhin wurde das Wasserstoffperoxyd bzw. das Wasser auf dem Wasserbad bei 50°C abgedampft, worauf die oxydierten Kupferspäne im Exsikkator getrocknet wurden. Die so erhaltenen Kupferfeilspäne waren in der Farbe eine Spur dunkler als frisch gefeilte Späne.

b) Durch einstündiges Erwärmen von frisch gefeilten Kupferfeilspänen im elektrischen Ofen auf 240°C wurde ein oxydiertes Kupferpräparat erhalten, das schwarz angelaufen war.

Kupferfeilspäne und Eisessig.

Frisch gefeilte Kupferspäne wurden auf einem Uhrglas während 24 Stunden in einem Exsikkator aufbewahrt, in welchem sich 100 cm^3 Eisessig befanden.

Behandlung des oxydierten Kupfers mit H_2S -Gas.

Das oxydierte Kupferpulver wurde in eine trockene Waschflasche gebracht, durch welche während 4 Minuten unter ständigem Schütteln Schwefelwasserstoff durchgeleitet wurde. Nach 2 Minuten vertiefte sich die Farbe zusehends, so dass nach 4 Minuten das Kupfer ein purpurrotes Aussehen aufwies.

Das Behandeln der sowohl frisch gefeilten wie oxydierten Kupferspäne mit Säure zur Entfernung der Oxydschicht wurde analog der Behandlung der Eisenfeilspäne mit Säure in der Flotationszelle vorgenommen. Die Kupferspäne wurden während 3 Minuten mit einer Mischung von $5\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ und 2 cm^3 konz. HCl unter ständigem Rühren der Reaktion überlassen. Daraufhin wurde mit Wasser auf ca. 50 cm^3 aufgefüllt und unter ständigem Nachfüllen von Wasser abgesaugt, bis wiederum im Filtrat keine Chlorionen mehr nachzuweisen waren. Beim Flotieren mit Sammler wurde derselbe in diesem Moment zugegeben, andernfalls wurde ein Tropfen Amylalkohol als Schäumer zugesetzt, mit Wasser auf ca. 50 cm^3 aufgefüllt und flotiert. Der Gewichtsverlust durch Weglösen der Oxydschicht des durch Erhitzen an der Luft gewonnenen Kupferoxyds betrug $15,5\%$.

Bei Zugabe von Ammoniak auf frisch gefeilte Kupferspäne in 5 cm^3 Wasser tritt eine äusserst minime Blaufärbung der Lösung ein.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig das Verhalten von Metallen bei Flotationen untersucht, um damit Kenntnisse über Metallgrenzflächen und ihre Reaktionen zu gewinnen.

1. Es lassen sich mittels Flotationen Korrosionsphänomene an Eisen, Stahl und Kupfer feststellen. Es konnten sowohl durch Alterung entstandene wie auf verschiedene Arten künstlich erzeugte Oxydschichten nachgewiesen werden.

2. Durch Weglösen der Oxydschichten mit Säure wird das Ausbringen der Metallfeilspäne verändert.

3. Besondere Effekte wurden mit Ammoniak als Zusatz sowohl beim Eisen wie beim Kupfer erhalten. Diese liessen sich durch Auswaschen des Ammoniaks wieder aufheben.

4. Tannin bewährte sich bei Kupfer als sehr wirksames Drückemittel.

5. Eine mit Oxydschichten versehene Kupferoberfläche erfuhr in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre eine Sulfidierung, die ein völliges Ausbringen des Kupfers bewirkte.

6. Aufbewahren von Kupfer in Essigsäure enthaltender Atmosphäre wirkte sich auf das Ausbringen stark drückend aus.

Curriculum vitae.

Am 16. April 1920 wurde ich, Max Schoenberg, von Rossa (Graubünden), in Zürich geboren, als Sohn des Patentanwalts Dr. Gustav Schoenberg-Brunner, wohnhaft in Basel.

Ich besuchte die Primarschule und das Realgymnasium in Basel, an welchem ich im Frühjahr 1939 das Maturitätszeugnis erwarb.

Anschliessend begann ich mein Chemiestudium an der hiesigen Universität im Sommer 1939.

Das Vorexamen in anorganischer Chemie bestand ich Ende Sommersemester 1942, dasjenige in organischer Chemie im August 1945.

Während der Sommerferien 1945 begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Erlenmeyer die vorliegende Arbeit, die im Juni 1947 ihren Abschluss fand.

Das Nebenfachexamen in Mineralogie legte ich im März 1943, dasjenige in physikalischer Chemie im September 1946 und das dritte in Nationalökonomie im März 1947 ab.

Mein Studium wurde während der Dauer des Krieges häufig auf längere Zeit durch Militärdienst unterbrochen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

F. Fichter, P. Ruggli, H. Erlenmeyer, A. Hagenbach, W. Kuhn, P. Buchner, M. Reinhard, H. Mohler, F. Bürki, E. Salin, V. Wagner.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen, insbesondere aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Erlenmeyer, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen meinen besten Dank aussprechen.

